

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-104532

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 3 B 32/00
20/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-239839

(22) 出願日 平成6年(1994)10月4日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 藤原 誠志

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
式会社ニコン内

(72) 発明者 平岩 弘之

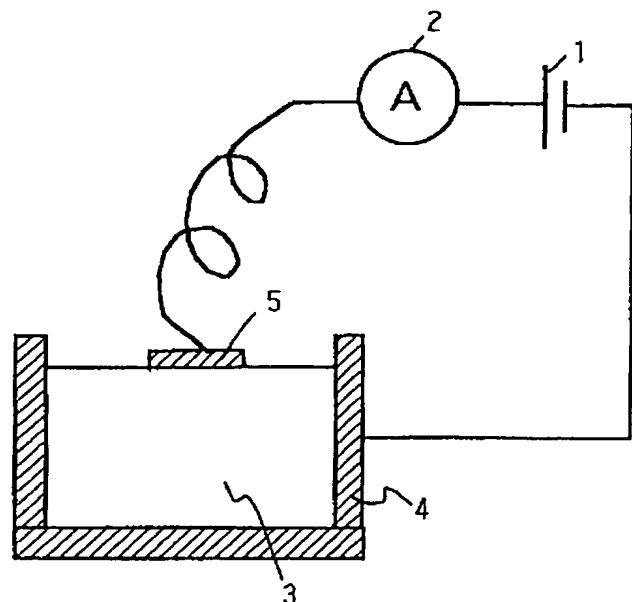
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
式会社ニコン内

(54) 【発明の名称】 石英ガラスの熱処理方法

(57) 【要約】

【目的】 高純度透明合成石英ガラス体の紫外及び真空紫外領域の初期透過率を低下させることのない熱処理方法を提供する。

【構成】 高純度透明合成石英ガラス体を $10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上 $10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下の導電率で恒温状態に保持することにより、Si-Siや Si-O-Siの基本構造が還元されてできた構造欠陥等の、200nm以下の波長帯での吸収の生成を未然に防ぐことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】高純度透明合成石英ガラス体を $10^{-10}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上 $10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下の導電率で、恒温状態に保持することを特徴とする石英ガラスの熱処理方法。

【請求項 2】請求項 1 に記載の熱処理方法において、前記恒温状態が、任意の酸素分圧下で 500°C 以上の温度で 5kgG 以下の圧力下であることを特徴とする石英ガラスの熱処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、真空紫外線レーザ全般の光学系に使用される石英ガラスの熱処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、シリコン等のウエハ上に集積回路の微細パターンを露光・転写する光リソグラフィ技術においては、ステッパと呼ばれる露光装置が用いられている。このステッパの光源は、近年の LSI の高集積化に伴って g 線 (436nm) から i 線 (365nm)、さらには KrF (248nm) や ArF (193nm) エキシマレーザへと短波長化が進められている。

【0003】一般に、ステッパの照明系あるいは投影レンズとして用いられる光学ガラスは、i 線よりも短い波長領域では光透過率が低下するため、従来の光学ガラスにかえて合成石英ガラスや CaF_2 (蛍石) 等のフッ化物単結晶を用いることが提案されている。ステッパに搭載される光学系は多数のレンズの組み合わせにより構成されており、たとえレンズ一枚当たりの透過率低下量が小さくとも、それが使用レンズ枚数分だけ積算されてしまい、照射面での光量の低下につながるため、光学素材に対して高透過率化が要求されている。また、使用波長が短くなるほど、屈折率分布のほんの小さなムラ (屈折率の不均質) によってでも結像性能が極端に悪くなる。

【0004】このように、紫外領域の光リソグラフィ用光学体として用いられる石英ガラスには、紫外線の高透過性と屈折率の高い均質性が要求されている。しかし、通常市販されている合成石英ガラスは、初期透過率、屈折率の均質性、耐紫外線性を始めとする品質が不十分であり、前述したような精密光学機器に使用することができなかった。このため、均質化のための二次処理 (特公平 03-17775、特開昭 64-28240) や、加圧水素ガス中での熱処理による均質性及び耐レーザ性の向上 (特開平 03-109233) 等が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来の加熱、加圧による二次処理では、処理後に光透過率が紫外領域、特に 200nm 以下の真空紫外領域で初期透過率より低下する場合があります。高い屈折率の均質性が得られたとしても ArF エキシマレーザ光 (193nm) 用の光学体としては光透過率の面で十分なものとは言えなかった。

【0006】また、初期透過率の等しい合成石英ガラスを温度、圧力、雰囲気等の同じ条件で熱処理した場合でも、必ずしも同一の光透過率を得ることができないことがあった。本発明は高純度透明合成石英ガラス体の紫外及び真空紫外領域の初期透過率を低下させることのない熱処理方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、熱処理を行ったことによる光透過率の低下原因について鋭意研究を行った結果、その支配要因が石英ガラスの中に含まれる酸素量の理論組成 SiO_2 (Si 一個に対して O が二個) からの大幅なブレによるものであることを見出した。

【0008】そこで、理論組成を維持するためにさらに研究を行った結果、熱処理恒温時の導電率を調整することにより、熱処理に起因する紫外及び真空紫外領域の光透過率の低下を防ぐことが可能であることがわかった。さらには、紫外から真空紫外領域に吸収をもつ石英ガラス体を用いた場合には、導電率を調整することにより、その吸収を消去することが可能であることがわかった。

【0009】従って、本発明は、高純度透明合成石英ガラス体を $10^{-10}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上 $10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下の導電率で恒温状態に保持することを特徴とする石英ガラスの熱処理方法を提供する。本発明の特徴は、熱処理恒温時の石英ガラスの導電率を規定することにより、これまでの熱処理で生成していた Si-Si や Si-O-Si の基本構造が還元されてできた構造欠陥等の、 200nm 以下の波長帯での吸収の生成を未然に防ぐことができる点である。これにより、石英ガラスの光透過率を紫外あるいは 200nm 以下の真空紫外領域の精密光学機器で使用できるレベルまで引き上げることができる。特に ArF エキシマレーザを用いたステッパの場合は、石英ガラスの組成を最適化することにより吸収を消去することができるため、非常に有用である。

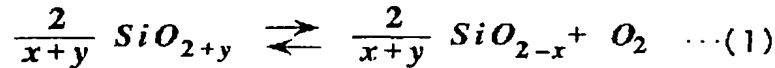
【0010】

【作用】一般的に固体物質の導電率には電子導電率とイオン導電率の 2 種類があり、物質によりどちらかが支配的である。例えば、金属のように電子の移動によって電気伝導を示すものは電子伝導が支配的であるし、また、食塩水のように Na^+ や Cl^- のイオンの移動により電気伝導を示すものはイオン伝導が支配的である。

【0011】石英ガラスの場合、本質的には電子伝導が支配的であるが、実際には、中に含まれている金属不純物量により導電率が左右されていると言われている。その中でも、アルカリ金属不純物はその量により導電率と明確な相関が得られている (R. Bruckner, J. Non-Crystalline Solids, 123(5), 177-216(1970))。ところで、現在、紫外領域の光リソグラフィ用光学体として取り扱われている石英ガラス中の金属不純物量は、ppb オーダーまで低減されている。このため、不純物によるイオン伝導と本質的な電子伝導とを比較した場合、電子伝導

のほうが遥かに大きく、イオン伝導の石英ガラスの導電率への寄与はほとんど無視できるレベルと考えられる。つまり、金属不純物が低減された石英ガラスの導電率は、その本質的な組成の電子伝導による導電率と等価に考えることができる。

【0012】しかしながら、石英ガラスは他の酸化物と*



【0014】この平衡反応は、質量作用の法則、ギブスの自由エネルギーとの関係式とから、温度と周囲の酸素圧に依存する。そのため、酸素圧と温度が決まれば一つの組成が必然的に決定される。(1)式において、X=0あるいはY=0の場合が理論組成との平衡状態を示す。

【0015】任意のSiとOの比率の石英ガラスにおいて、(1)式の平衡が右にずれてSi-Si等の酸素欠乏欠陥が生成する、また、(1)式の平衡が左にずれてSi-O-O-Si等の酸素過剰欠陥が生成する。この生成した電子や正孔は石英ガラスの導電率に反映される。また、酸素欠乏・過剰欠陥が生成することにより紫外領域に吸収帯が発生する。

【0016】以上のことから、導電率が等しい石英ガラスのSiとOの比率は等しく、同等の光透過率の特性を得ることができることがわかる。したがって、任意のSiとOの比率を持つ石英ガラスを任意の酸素分圧雰囲気中で加熱し、石英ガラスの導電率をモニターし、その値が $10^{-10} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上 $10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下の範囲で平衡反応により一定値に収束させる熱処理を行うことにより、平衡組成に近い石英ガラスを得ることができる。もっとも、実際に平衡状態を確認することは難しいが、導電率が上記範囲内に保持できるように昇降温及び酸素分圧を調整した恒温状態をつくり、熱処理を完了させることにより、同様の効果を得ることができる。

【0017】石英ガラスの導電率は、500℃未満では電子伝導が非常に小さくなってしまいうため、本発明で用いているような方法では観測することが困難になり測定値の信頼性が低くなってしまふ。このため、500℃以上で求められた値であることが好ましい。また、圧力は5kgGより高いと、常圧と比較して平衡状態からのずれが著しくなるので、5kgG以下での熱処理が好ましい。

【0018】熱処理は通常、保持温度まで昇温して一定時間保持し、その後徐々に降温する温度操作で構成されている。本発明は従来の熱処理の構成で行われるが、導電率の保持を最優先とする。そのため、任意の酸素分圧雰囲気中で、昇温に伴う石英ガラスの導電率をモニターし、予定した保持温度に達する前に、すなわち昇温過程に導電率が本発明の範囲の上限を越えそうな場合は昇温を中断する、あるいは酸素分圧を操作する等を行い、導電率を保持する。保持時間は石英ガラスの径及び導電率の信頼性を加味し、経験則的に求める。

*同様に、合成時や熱処理条件等によりSiとOの比率はノーストイキオメトリックに変化するため、 SiO_{2-x} あるいは SiO_{2+y} と表したほうが正確になる。これら SiO_{2-x} 、 SiO_{2+y} の関係は次のようになる。

【0013】

【化1】

【0019】本発明により、紫外あるいは200nm以下の真空紫外領域の精密光学機器で使用できる品質を確保することができる。特に、歪、脈理が無く、屈折率分布が高均質の高純度透明合成石英ガラス体を本発明の熱処理の出発素材とすることで、ステッパ等の精密光学機器に用いることのできる、ArFエキシマレーザー波長(193nm)で99.9%以上の高透過率を持ち、屈折率分布も高均質である石英ガラスが得られる。

【0020】

【実施例】

【実施例1】高純度石英ガラスインゴットは、原料として高純度の四塩化ケイ素を用い、石英ガラス性バーナにて酸素ガス及び水素ガスを混合・燃焼させ、中心部から原料ガスをキャリアガスで希釈して噴出させ、ターゲット上に堆積、熔融して合成した。合成の際、原料ガスを周囲の酸素ガス及び水素ガスの燃焼により生成する水と反応させ、バーナ下方にある不透明石英ガラス板からなるターゲット上にガラス化して堆積させるわけであるが、その際ターゲットは一定周期で回転及び揺動させ、更に降下を同時に行うことによりインゴット部の位置を常時バーナから同距離に保つことにより石英ガラスインゴットを得た。

【0021】これらの石英ガラスインゴットについて、赤外吸収分光法(1.38μmのOH基による吸収量を測定する)によりOH基含有量を測定したところ、1200ppmであった。また、放射化分析法により塩素及びナトリウム含有量を調べたところ、各々20ppm、5ppbであった。さらに、含有金属不純物(Mg, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Co, Mn)の定量分析を誘導結合プラズマ発光分光法によって行ったところ、濃度がそれぞれ20ppb以下と高純度であることがわかった。

【0022】この石英ガラスインゴットから試験片を切り出し、透過率測定用サンプルを作製し、真空紫外域の分光光度計を用いて、100nm~240nmの透過率を測定した結果、193nmで99.9%であった。しかしながら、この石英ガラスインゴットは屈折率のばらつきが $\Delta n = 2.6 \times 10^{-6}$ の光学的に不均質な石英ガラスであったため、もとのインゴットから処理サンプルを作製し、均質化熱処理を行った。すなわち、処理サンプルを SiO_2 の粉末で作った母型の中で、 N_2 雰囲気、5kg/cm²加圧下でヒーターにより昇温し、1900℃で2時間保持し、その後50℃/hrで降

温処理した。その結果、処理サンプルの屈折率のばらつき Δn は 2.0×10^{-5} に良化した（特開平5-116969参照）。この様にして、歪、脈理が無く高均質の高純度透明合成石英ガラス体を得ることができた。

【0023】この処理サンプルの透過率を上記と同様の操作で試験片を切り出し、測定したところ、200nm付近にブロードな吸収帯が発生しており、193nmの透過率は99.0%に低下していた（図2-II）。そこで、本発明に従い熱処理を行った。上記処理サンプルを炉内に静置し密閉した。一旦、真空ポンプで排気をした後、 N_2 ガスを炉内に1atmまで導入し、1600℃まで200℃/hrの割合で昇温した。この時点でのサンプルの導電率は $10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ であった。導電率の測定方法は図1に示した。この雰囲気、温度で60hr処理を行い、冷却過程に入る直前にサンプルの導電率を測定したところ、 $6 \times 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ であった。10℃/hrの降温速度で500℃まで冷却し、その後室温まで放冷してサンプルを取り出した。この際の雰囲気は処理時と同じ雰囲気に保った。取り出したサンプルに研磨を施し透過率を測定したところ、193nmでの10mm内部透過率が99.9%以上であった（図2-I）。また、他の光学的性質（歪、脈理、均質性）も損なわれていなかった。

【実施例2】実施例1と同様な方法で脈理、歪が無く、屈折率の分布が高均質の高純度透明合成石英ガラスを用意した。この処理サンプルの透過率を上記と同様の操作で試験片を切り出し、測定したところ、200nm付近にブロードな吸収帯が発生しており、193nmの透過率は99.0%に低下していたため、本発明に従い熱処理を行った。すなわち、この処理サンプルを炉内に静置し密閉した。一旦、真空ポンプで排気をした後、Arガスを炉内に1atmまで導入し、1500℃まで200℃/hrの割合で昇温した。この時点でのサンプルの導電率は $8 \times 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ であった。この雰囲気、温度で60hr処理を行い、冷却過程に入る直前にサンプルの導電率を測定したところ、 $3 \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ であった。10℃/hrの降温速度で500℃まで冷却し、その後室温まで放冷してサンプルを取り出した。この際の雰囲気は処理時と同じ雰囲気に保った。取り出したサンプルに研磨を施し透過率を測定したところ、実施例1と同様に193nmでの10mm内部透過率が99.9%以上になっていた。また、他の光学的性質も損なわれていなか

った。

【比較例1】実施例1と同様の方法で、脈理、歪が無く、屈折率の分布が高均質性の高純度透明石英ガラスを用意した。この処理サンプルの透過率を上記と同様の操作で試験片を切り出し、測定したところ、200nm付近にブロードな吸収帯が発生しており、193nmの透過率は99.0%に低下していた。この処理サンプルを炉内に静置し密閉した。一旦、真空ポンプで排気をした後、Arガスを炉内に1atmまで導入し、1600℃まで200℃/hrの割合で昇温した。この時点でのサンプルの導電率は $1 \times 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ であった。この雰囲気、温度で120hr処理を行い、冷却過程に入る直前にサンプルの導電率を測定したところ、 $1 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ であった。10℃/hrの降温速度で500℃まで冷却し、その後室温まで放冷してサンプルを取り出した。この際の雰囲気は処理時と同じ雰囲気に保った。取り出したサンプルに研磨を施し透過率を測定したところ、193nmでの10mm内部透過率が99.2%と吸収の消失は確認できなかった。他の光学的性質は損なわれていなかった。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、加圧、加熱等により均質化を行う際の処理を、該石英ガラスの導電率が $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ 以上 $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ 以下の間で行うことにより、二次処理で生成するSi-Si等の200nm以下の波長帯に吸収を持つような構造欠陥の生成を抑え、その結果200nm以下の紫外あるいは真空紫外光の光透過率を精密光学機器で使用できるレベルまで良化させることができる。

【図面の簡単な説明】

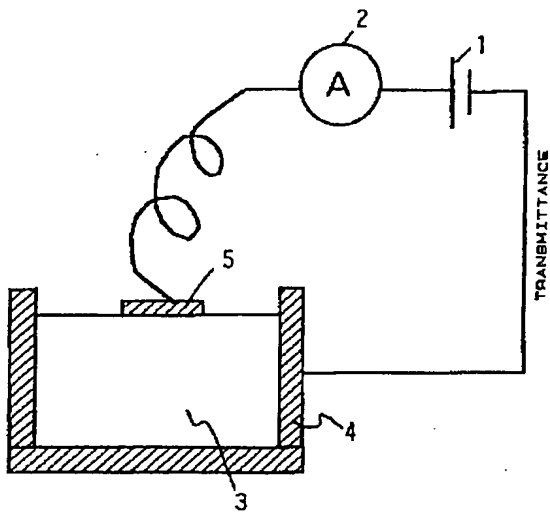
【図1】 サンプル熱処理時の導電率の測定方法の一例を示した模式図である。

【図2】 処理したサンプルの透過率の一例を示した模式図であり、Iは比較例に基づいて行ったもの、IIは実施例に基づいて行ったものである。

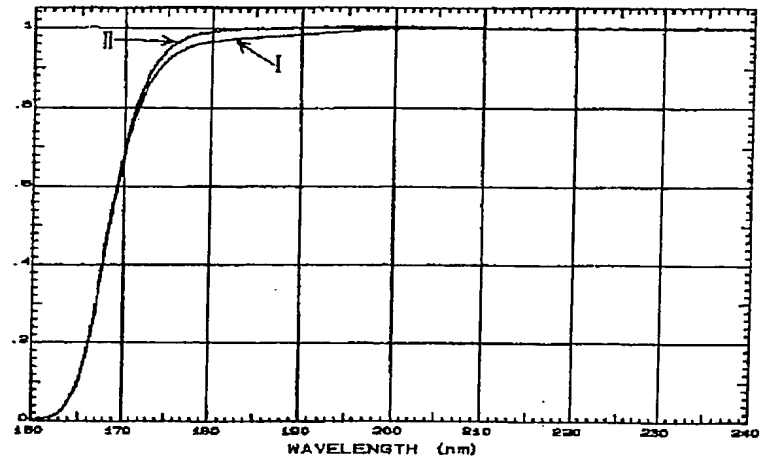
【符号の説明】

- 1…直流電源
- 2…電流計
- 3…石英ガラスサンプル
- 4…熱処理容器
- 5…電極

【図1】



【図2】



【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 1 区分

【発行日】平成 1 1 年（1 9 9 9）1 0 月 2 6 日

【公開番号】特開平 8—1 0 4 5 3 2

【公開日】平成 8 年（1 9 9 6）4 月 2 3 日

【年通号数】公開特許公報 8—1 0 4 6

【出願番号】特願平 6—2 3 9 8 3 9

【国際特許分類第 6 版】

C03B 32/00

20/00

【F I】

C03B 32/00

20/00

【手続補正書】

【提出日】平成 1 1 年 1 月 1 9 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 石英ガラスの熱処理方法及び合成
石英ガラス

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】高純度透明合成石英ガラス体を $10^{-10}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上 $10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下の導電率で、恒温状態に保持することを特徴とする石英ガラスの熱処理方法。

【請求項 2】請求項 1 に記載の熱処理方法において、前記恒温状態が、任意の酸素分圧下で 500°C 以上の温度で 5kgG 以下の圧力下であることを特徴とする石英ガラスの熱処理方法。

【請求項 3】高純度透明合成石英ガラス体を $10^{-10}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上 $10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下の導電率で、恒温状態に保持して得られる、酸素欠乏欠陥及び酸素過剰欠陥が存在しない

合成石英ガラス。

【請求項 4】高純度透明合成石英ガラス体を $10^{-10}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上 $10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下の導電率で、恒温状態に保持して得られる、 193nm での 10mm 内部透過率が 99.9% 以上の合成石英ガラス。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 0

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 2 0】

【実施例】〔実施例 1〕高純度石英ガラスインゴットは、原料として高純度の四塩化ケイ素を用い、石英ガラス製バーナにて酸素ガス及び水素ガスを混合・燃焼させ、中心部から原料ガスをキャリアガスで希釈して噴出させ、ターゲット上に堆積、熔融して合成した。合成の際、原料ガスを周囲の酸素ガス及び水素ガスの燃焼により生成する水と反応させ、バーナ下方にある不透明石英ガラス板からなるターゲット上にガラス化して堆積させるわけであるが、その際ターゲットは一定周期で回転及び揺動させ、更に降下を同時に行うことによりインゴット部の位置を常時バーナから同距離に保つことにより石英ガラスインゴットを得た。